

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-084437**

(43)Date of publication of application : **19.03.2003**

(51)Int.Cl. **G03F 7/039**  
**C08G 65/40**  
**G03F 7/032**  
**H01L 21/027**

(21)Application number : **2001-275130**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **11.09.2001**

(72)Inventor : **TAMURA KAZUTAKA**

## (54) POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive radiation-sensitive composition having very high sensitivity and high resolution used chiefly in production of a semiconductor circuit and a mask for lithography.

**SOLUTION:** The positive radiation-sensitive composition comprises a polymer obtained by polyadding a polyhydric phenol compound having 2-7 phenolic hydroxyl groups and a compound having 2 vinyloxyalkyl groups.

### \* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

### [Claim(s)]

[Claim 1]A positive type radiation-sensitive constituent containing a polymer produced by carrying out the polyaddition of a polyhydric phenol compound which has two or more phenolic hydroxyl groups [ seven or less ], and the compound which has two vinyloxyalkyl groups.

[Claim 2]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 which is the structure where a polyhydric phenol compound has four benzene nuclei.

[Claim 3]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 in which a polyhydric phenol compound has triphenyl benzene structure.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the radiation-sensitive constituent used for manufacture of Integrated Circuit Sub-Division, the masks for lithography, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in fields, such as manufacture of a semiconductor circuit and the mask for lithography, the minuteness making of the pattern is progressing with improvement in a degree of location. In order to realize this, it has been necessary to require the thing of high resolution further as a resist material, and for a very detailed pattern to be able to process it by high sensitivity. In lithography like before using the light source of long wavelength comparatively, it is difficult to perform such detailed processing, the lithography using the short extreme ultraviolet rays (EUV), the X-rays, and the electron beam of wavelength is examined more, and the resist corresponding to such a light source is called for.

[0003]Chemical amplification type resist is briskly examined as the high sensitivity and the publicly known high resolution resist material which are used for the lithography which used ultraviolet rays as the light source from the former. Chemical amplification type resist is resist with the mechanism in which it is generated by acid in an exposure part by operation of a photo-oxide generating agent, and the solubility of an exposure part changes with the catalyses of this acid. To what shows comparatively good resist performance among such chemical amplification type resist conventionally. The resin which protected the alkali compatibility group in alkalis soluble resin by t-butylester group or the t-butoxycarbonyl group as a resinous principle, The resist which uses the resin similarly protected by the silyl group, the resin similarly protected with the ketal group, the resin similarly protected with the acetal group, resin containing an acrylic acid (meta) ingredient, etc. is known.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology) 13 volume 3 No. (2000) 405 page. And the resist composition using the polymer produced by making carry out the polyaddition of a polyhydric phenol compound and the compound which has a BINIROKISHI ethyl group to 523 pages of 14-volume No. 4 (2001) same magazines is shown. Polyhydric phenol and the BINIROKISHI ethyl group which have nine phenolic hydroxyl groups specifically Combination with two pieces or the compound which it has three pieces, Although the example of the resist composition using the combination of the polyhydric phenol which has four phenolic hydroxyl groups from two pieces, and the compound which has three BINIROKISHI ethyl groups was given, there was a fault that sensitivity was not obtained enough.

[0005]In order that this invention persons may get the radiation-sensitive constituent in which sensitivity is dramatically high and has high resolution, as a result of inquiring wholeheartedly, then, the number of the phenolic hydroxyl groups in a polyhydric phenol compound, It found out that the number of the vinyloxyalkyl

groups in the compound which has a vinyloxyalkyl group needed to fulfill specific conditions, and resulted in this invention.

[0006]

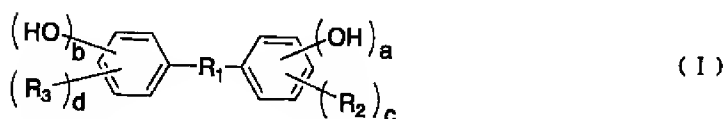
[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a positive type radiation-sensitive constituent containing a polymer produced by carrying out the polyaddition of a polyhydric phenol compound which has two or more phenolic hydroxyl groups [ seven or less ], and the compound which has two vinyloxyalkyl groups.

[0007]

[Embodiment of the Invention] As long as it is a compound which has two or more pieces and seven phenolic hydroxyl groups or less as a polyhydric phenol compound of this invention, it may be what kind of thing, and the compound shown by following general formula (I) – (X) as an example is mentioned.

[0008]

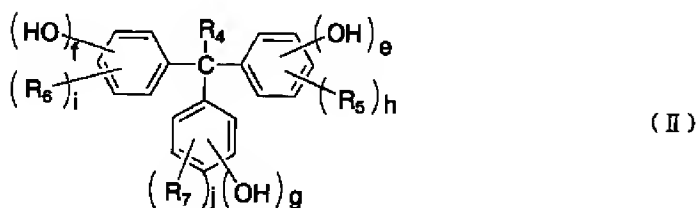
[Formula 1]



[0009]  $R_1$  here An oxygen atom, a sulfur atom,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{NHCONH}-$ , – Either of the alkylene groups by which  $\text{NHCOO}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}_3-$ , or the carbon numbers 1–10 may be replaced is shown,  $R_2$  and  $R_3$  show either a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-\text{N}(\text{Ralpha})(\text{Rbeta})$ . However,  $\text{Ralpha}$  and  $\text{Rbeta}$  shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$  are an integer of 0 to 5,  $2 \leq (a+b) \leq 7$ ,  $\leq (a+c) 5$ , and  $\leq (b+d) 5$ .

[0010]

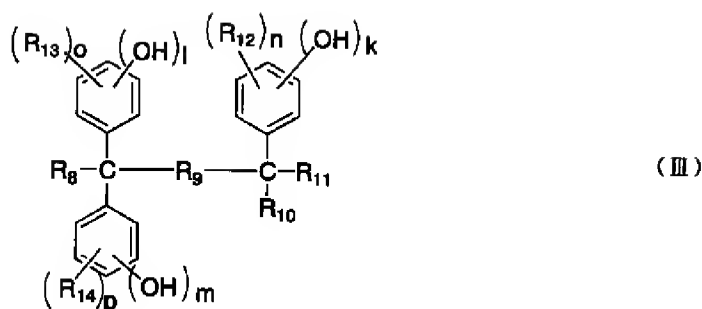
[Formula 2]



[0011]  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , and  $R_7$  here A hydrogen atom, a hydroxyl group, An alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, Either an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-\text{N}(\text{Ralpha})(\text{Rbeta})$  shall be shown, and  $\text{Ralpha}$  and  $\text{Rbeta}$  shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $i$ , and  $j$  are the integer of 0 to 5,  $2 \leq (e+f+g) \leq 7$ ,  $\leq (e+h) 5$ ,  $\leq (f+i) 5$ , and  $\leq (g+j) 5$ .

[0012]

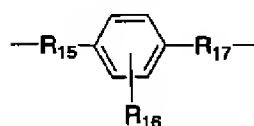
[Formula 3]



[0013]  $R_8$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ , and  $R_{14}$  A hydrogen atom, A hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, Either an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N(R_{\alpha})(R_{\beta})$  shall be shown, and  $R_{\alpha}$  and  $R_{\beta}$  shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.  $R_9$  — a single bond and an alkylene group — or

[0014]

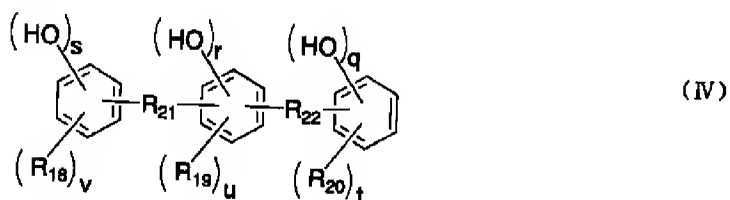
[Formula 4]



[0015]  $R_{15}$  and  $R_{17}$  A single bond, an oxygen atom, a sulfur atom, an alkylene group,  $CO-$  or a carboxy group, and  $R_{16}$  — A hydrogen atom, an alkyl group, Either an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, a nitro group, a hydroxyl group, a cyano group or a carboxyl group is shown, and  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$ , and  $p$  are the integer of 0 to 5,  $2 \leq (k+l+m) \leq 7$ ,  $\leq (k+n) \leq 5$ ,  $\leq (l+o) \leq 5$ , and  $\leq (m+p) \leq 5$ .

[0016]

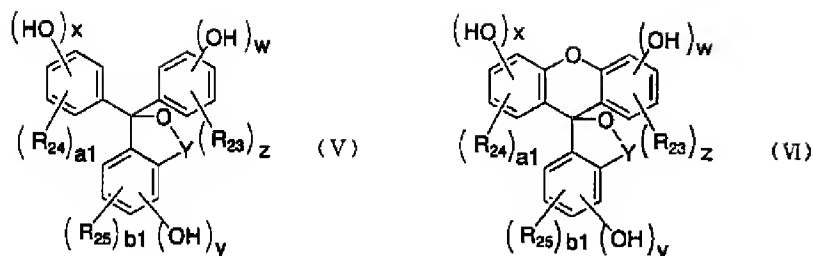
[Formula 5]



[0017]  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ , and  $R_{20}$  here A hydrogen atom, a hydroxyl group, An alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, Either an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N(R_{\alpha})(R_{\beta})$  shall be shown, and  $R_{\alpha}$  and  $R_{\beta}$  shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.  $R_{21}$  and  $R_{22}$  An oxygen atom, a methylene group, a low-grade alkylation methylene group, Halo either halo methylene or an alkyl group is shown, and the integer of 0 to 5,  $r$ , and  $u$  of  $q$ ,  $t$ ,  $s$ , and  $v$  are the integer of 0 to 4,  $2 \leq (q+r+s) \leq 7$ ,  $\leq (q+t) \leq 5$ ,  $\leq (r+u) \leq 4$ , and  $\leq (second+v) \leq 5$ .

[0018]

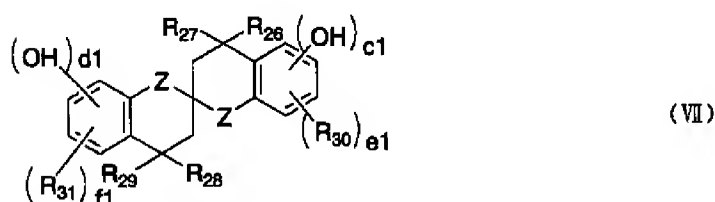
[Formula 6]



[0019]  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ , and  $R_{25}$  A hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, An alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, Either an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N$  (Ralpha) (Rbeta) shall be shown, and Ralpha and Rbeta shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group. As for Y,  $-\text{CO}-$  or  $-\text{SO}_2-$ , w, x, y, z, a1, and b1 are an integer of 0 to 4,  $2 \leq (w+x+y) \leq 7$ ,  $\leq (w+z)$  4,  $\leq (x+a1)$  4, and  $\leq (y+b1)$  4.

[0020]

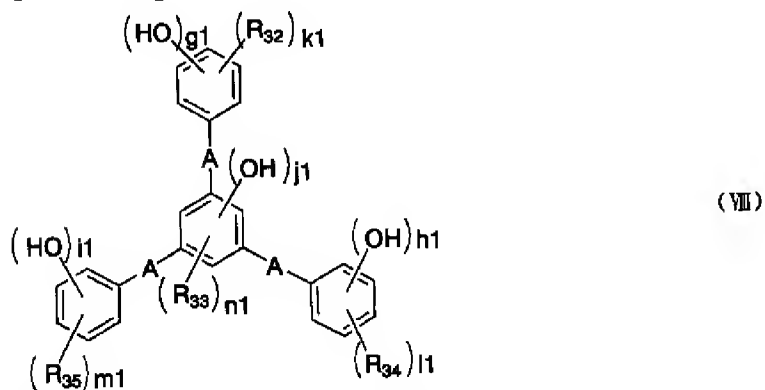
[Formula 7]



[0021]  $R_{26}$ ,  $R_{27}$ ,  $R_{28}$ , and  $R_{29}$  here A hydrogen atom, An alkyl group,  $R_{30}$ , and  $R_{31}$  Or a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, An alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, Either an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N$  (Ralpha) (Rbeta) shall be shown, and Ralpha and Rbeta shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group. As for Z, a single bond or an oxygen atom, c1, d1, e1, and f1 are an integer of 0 to 4,  $2 \leq (c1+d1) \leq 7$ ,  $\leq (c1+e1)$  4, and  $\leq (d1+f1)$  4.

[0022]

[Formula 8]

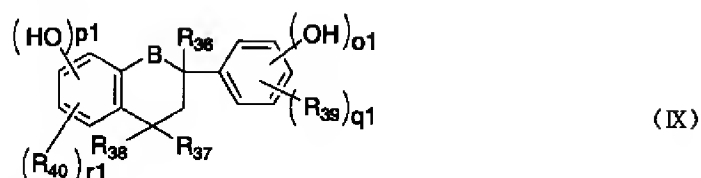


[0023]  $R_{32}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{34}$ , and  $R_{35}$  A hydrogen atom, a hydroxyl group, An alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, Either an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N$  (Ralpha) (Rbeta) shall be shown, and Ralpha and Rbeta shall show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group. A A single bond, a methylene group, a low-grade alkylation methylene group, a halo methylene group, Or the integer of 0 to 5, j1, and n1 are the integer of 0 to 3,  $2 \leq (g1+h1+i1+j1) \leq 7$ ,  $\leq (g1+k1)$  5,  $\leq (h1+l1)$  5,  $\leq (i1+m1)$  5, and  $\leq (j1+n1)$  3 a halo alkyl

group, g1, h1, i1, k1, l1, and m1.

[0024]

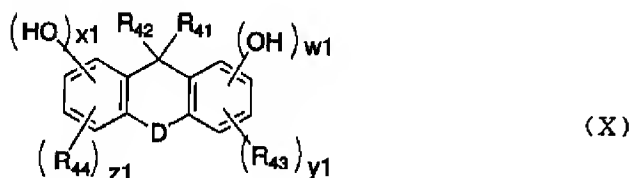
[Formula 9]



[0025]  $R_{36}$ ,  $R_{37}$ , and  $R_{38}$  A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, Either an acyl group or an acyloxy group is shown, and  $R_{39}$  and  $R_{40}$  A hydrogen atom, Either a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N$  ( $R_{\alpha}$ ) ( $R_{\beta}$ ) shall be shown.  $R_{\alpha}$  and  $R_{\beta}$  show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, and, as for B, an integer of 0 to 5, p1, and r1 are an integer of 0 to 4,  $2 \leq (o1+p1) \leq 7$ ,  $\leq (o1+q1) \leq 5$ , and  $\leq (p1+r1) \leq 4$  a single bond or an oxygen atom, o1, and q1.

[0026]

[Formula 10]



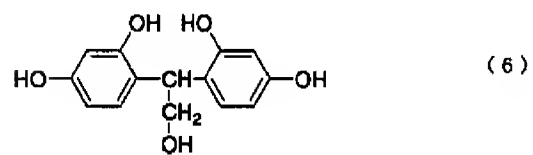
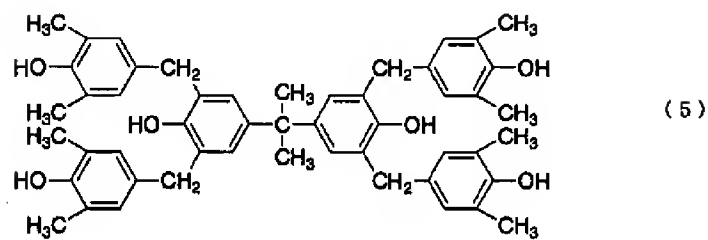
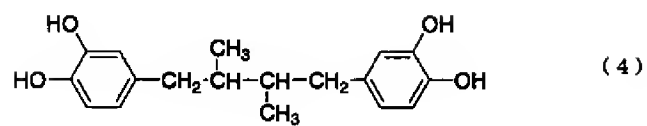
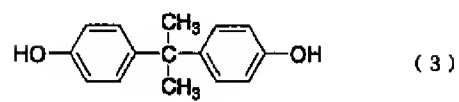
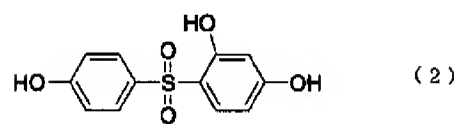
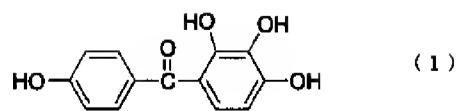
[0027]  $R_{41}$  and  $R_{42}$  here A hydrogen atom or an alkyl group,  $R_{43}$ ,  $R_{44}$  shall show either a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group or  $-N$  ( $R_{\alpha}$ ) ( $R_{\beta}$ ).  $R_{\alpha}$  and  $R_{\beta}$  show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, D shows a single bond, an oxygen atom, or a sulfur atom, and w1, x1, y1, and z1 are an integer of 0 to 4,  $2 \leq (w1+x1) \leq 7$ ,  $\leq (w1+y1) \leq 4$ , and  $\leq (x1+z1) \leq 4$ .

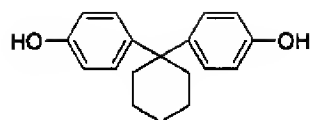
[0028] In above general formula (I) – (X), unless a carbon number in particular of each substituent is described, there is no restriction, but it is usually one to about ten.

[0029] The following is mentioned as a concrete example of a compound expressed with general formula (I) to (X).

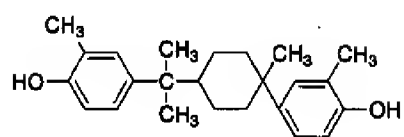
[0030]

[Formula 11]

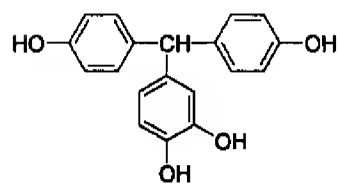




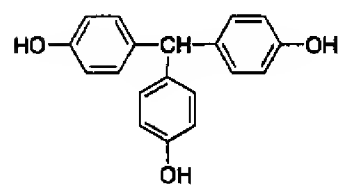
( 7 )



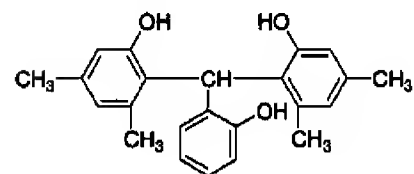
( 8 )



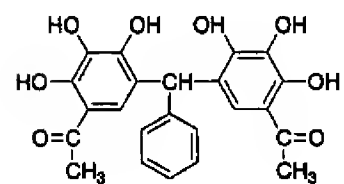
( 9 )



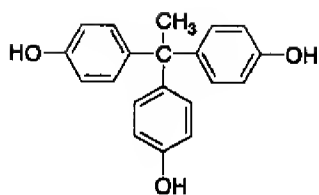
( 1 0 )



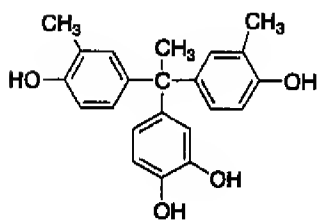
( 1 1 )



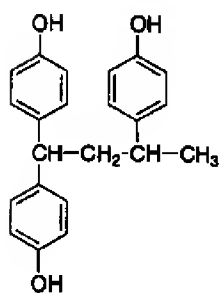
( 1 2 )



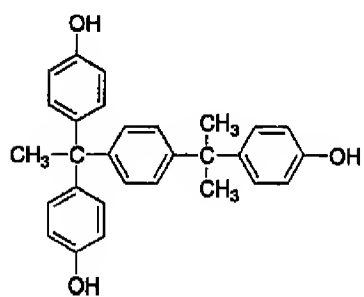
( 1 3 )



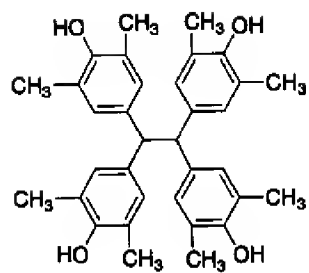
( 1 4 )



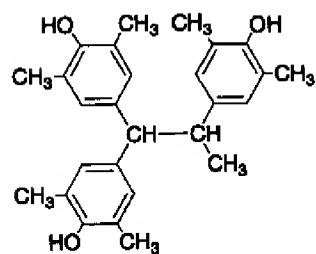
( 1 5 )



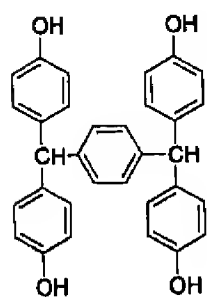
( 1 6 )



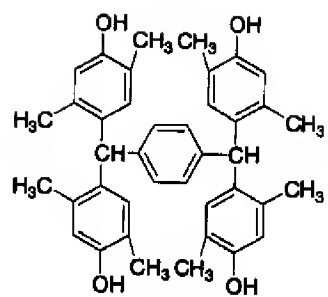
( 1 7 )



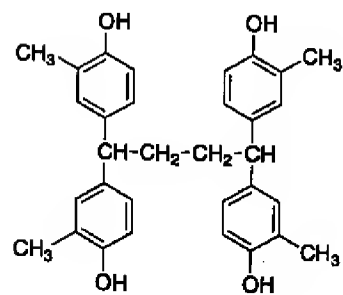
( 1 8 )



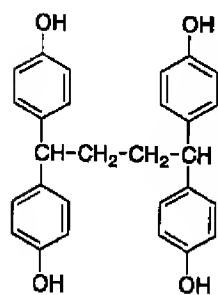
( 1 9 )



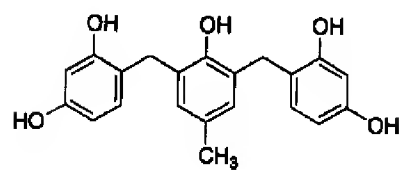
( 2 0 )



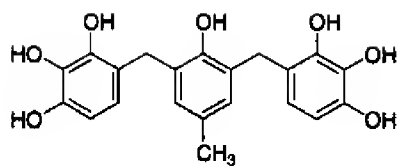
( 2 1 )



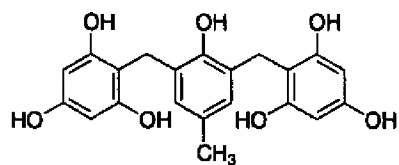
( 2 2 )



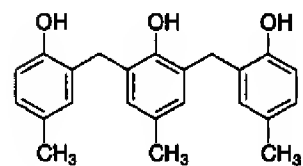
( 2 3 )



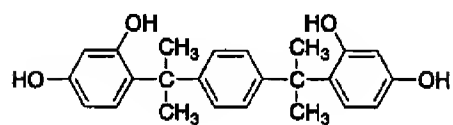
( 2 4 )



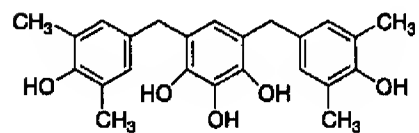
( 2 5 )



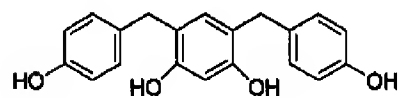
( 2 6 )



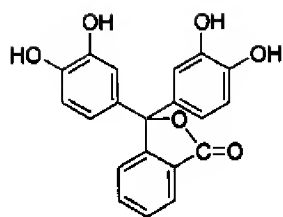
( 2 7 )



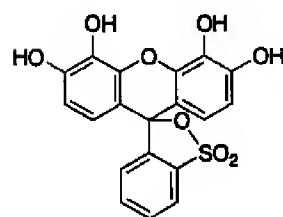
( 2 8 )



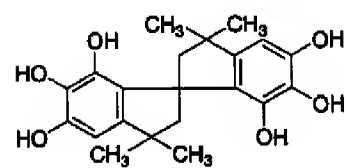
( 2 9 )



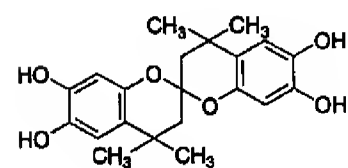
( 3 0 )



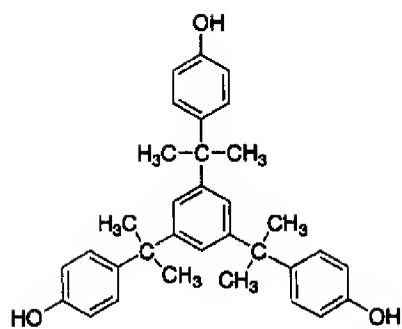
( 3 1 )



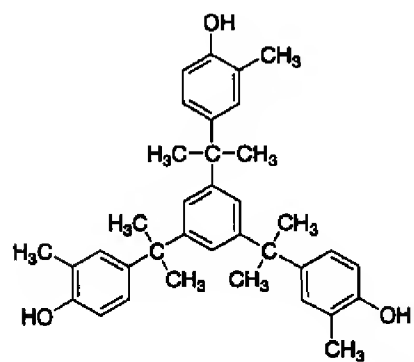
( 3 2 )



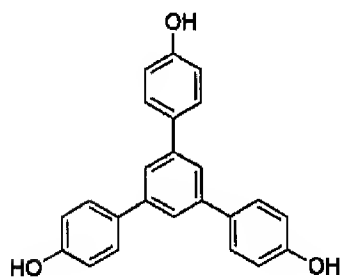
( 3 3 )



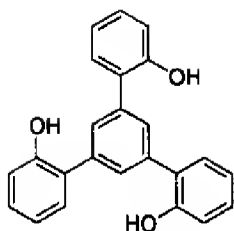
( 3 4 )



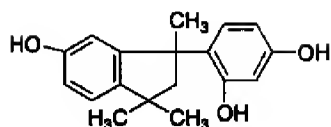
( 3 5 )



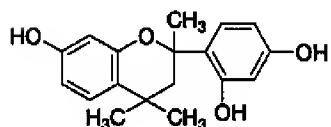
( 3 6 )



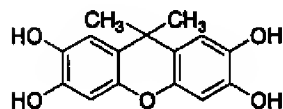
( 3 7 )



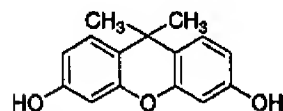
( 3 8 )



( 3 9 )



( 4 0 )



( 4 1 )

[0031]The above-mentioned polyhydric phenol compound may use one sort independently, and two or more sorts may be mixed and it may use it.

[0032]A polymer cannot be obtained according to a polyaddition as a phenolic hydroxyl group of a polyhydric phenol compound is less than two pieces, but if seven pieces are exceeded, many unreacted hydroxyl groups will remain, an unexposed part dissolves in a developing solution, and contrast falls.

[0033]It is polyhydric phenol which polyhydric phenol of structure of having four benzene nuclei is mentioned as polyhydric phenol used preferably, and has triphenyl benzene structure still more preferably. If there are too many benzene nuclei, the increase of the hydrophobicity of a polymer and compatibility with a developing solution will fall, and there is a tendency which becomes is hard to be obtained in a pattern of high resolution. When too small, dry cleaning dirty tolerance falls and there is a tendency which becomes that it can be hard to obtain a practical constituent.

[0034]As a compound which has two vinyloxyalkyl groups used by this invention, As long as it is a compound which has two vinyloxyalkyl groups, it may be what kind of compound, As a concrete example, ethylene glycol divinyl ether, diethylene-glycol divinyl ether, Triethylene glycol divinyl ether, propylene glycol divinyl ether, Tetraethylene glycol divinyl ether, 1,3-bis(BINIROKISHI)propane, 1,4-bis(BINIROKISHI)butane, 1,5-bis(BINIROKISHI)pentane, 1,6-bis(BINIROKISHI)hexane, 2,2-bis(4-(2-BINIROKISHI ethoxy) phenyl)propane, 1,4-bis(2-BINIROKISHI ethoxy)benzene, 4,4'-bis(2-BINIROKISHI ethoxy)biphenyl, Bis(4-(2-BINIROKISHI ethoxy) phenyl)methane, 1,3-bis(BINIROKISHI)adamantane, 1,3-bis(2-BINIROKISHI ethoxy)adamantane, etc. can be mentioned.

[0035]A compound which has the above-mentioned vinyloxyalkyl group may use one sort independently, and two or more sorts may be mixed and it may use it.

[0036]A polymer cannot be obtained according to a polyaddition as a vinyloxyalkyl group of a compound which has a vinyloxyalkyl group is less than two pieces. When obtaining a polymer to three or more cases, it becomes easy to gel, and a polymer becomes insoluble to an organic solvent easily. If a charge of a compound which has a vinyloxyalkyl group is reduced in order to suppress gelling, solubility to a developing solution of a polymer will become large too much, and a good pattern will no longer be obtained.

[0037]A polymer used for a positive type radiation-sensitive constituent of this invention is obtained by carrying out the polyaddition of the above-mentioned polyhydric phenol compound and the compound which has a vinyloxyalkyl group. Can use a method general to a polyaddition and For example, p-toluenesulfonic acid, P-toluenesulfonic-acid pyridinium, a boron trifluoride diethylether complex, iodination trimethylsilyl, screw trimethylsilyl sulfuric acid, etc. are made into a catalyst, A method of agitating a polyhydric phenol compound and a compound which has a vinyloxyalkyl group in solvents, such as ethyl acetate, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and a methylene chloride, can be mentioned. At this time, reaction temperature can be used in the range which a solvent does not solidify and boil, and 0 to 80 °C is used usually.

[0038]a desirable preparation ratio of a polyhydric phenol compound and a compound which has a vinyloxyalkyl group — a mole ratio — 100:30–100:700 — more — desirable — 100:50–100:300 — it is 100:50–100:150 still more preferably.

[0039]weight average molecular weight asked for a desirable molecular weight of a polymer produced by carrying out the polyaddition of a polyhydric phenol compound and the compound which has a vinyloxyalkyl group by GPC — 1000–30000 — more — desirable — 2000–10000 — it is 2000–8000 still more preferably.

[0040]A photo-oxide generating agent is usually contained in a positive type radiation-sensitive constituent, and as a concrete example of a desirable photo-oxide generating agent in this invention, Onium salt, a halogen containing compound, a diazoketone compound, a diazomethane compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a sulfonimide compound, etc. can be mentioned.

[0041]As a concrete example of onium salt, diazonium salt, ammonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, oxonium salt, etc. can be mentioned. As desirable onium salt, diphenyliodonium triflate, Diphenyliodonium perfluoro butane sulfonate, diphenyliodonium perfluorooctanesulfonate, Diphenyliodonium toluenesulfonate, bis(4-t-buthylphenyl)iodonium triflate, Bis(4-t-buthylphenyl)iodonium perfluoro butane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl)iodonium perfluorooctanesulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl)iodonium toluenesulfonate, Diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium perfluoro butane sulfonate, Triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate, triphenylsulfonium toluenesulfonate, Diphenyl-4-methylphenyl sulfonium triflate, diphenyl-4-methylphenyl sulfonium perfluoro BUTANSURUHONETO, diphenyl-4-methylphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, Diphenyl-4-methylphenyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyl-4-t-buthylphenyl sulfonium triflate, diphenyl-4-t-buthylphenyl sulfonium perfluoro BUTANSURUHONETO, Diphenyl-4-t-buthylphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate, Diphenyl-4-t-buthylphenyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyl-4-methoxyphenyl sulfonium triflate, diphenyl-4-methoxyphenyl sulfonium perfluoro BUTANSURUHONETO, Diphenyl-4-methoxyphenyl sulfonium perfluorooctanesulfonate,

Diphenyl-4-methoxyphenyl sulfonium toluenesulfonate, Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, etc. are mentioned.

[0042]As a concrete example of a halogen containing compound, a halo alkyl group content hydrocarbon compound, a halo alkyl group content heterocycle-like compound, etc. are mentioned. As a desirable halogen containing compound, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-naphthyl 4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, etc. can be mentioned.

[0043]As a concrete example of a diazoketone compound, a 1,3-diketo 2-diazo compound, an diazo benzoquinone compound, an diazonaphthoquinone compound, etc. are mentioned. A desirable diazoketone compound Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 2,2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, etc. can be mentioned.

[0044]As a concrete example of a diazomethane compound, bis(trifluoromethylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, Bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, Bis(p-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane, methylsulfonyl p-tosyl diazomethane, Cyclohexylsulfonyl (1,1-dimethylethyl sulfonyl) diazomethane, bis(1,1-dimethylethyl sulfonyl)diazomethane, phenyl sulfonyl (benzoyl) diazomethane, etc. can be mentioned.

[0045]As a concrete example of sulfone compounds, beta-keto sulfone compounds, beta-sulfonyl sulfone compounds, etc. are mentioned. As a desirable compound, 4-trisphenacyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl sulfonyl)methane, etc. are mentioned.

[0046]As an example of a sulfonic acid ester compound, alkyl-sulfonic-acid ester, halo alkyl-sulfonic-acid ester, aryl sulfone acid ester, imino sulfonate, etc. are mentioned. As a concrete example of a sulfonic acid ester compound, Benzoin tosylate, alpha-methylolbenzoin tosylate, 2,6-dinitrobenzyl tosylate, 2-nitrobenzyl tosylate, 4-nitrobenzyl tosylate, pyrogalloltrimesylate, and nitrobenzyl 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonate etc. can be mentioned.

[0047]As a concrete example of a sulfonimide compound, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)

succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxymide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(2-fluorophenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, etc. can be mentioned.

[0048]It is 20 % of the weight from 1 % of the weight from 0.1 % of the weight still more preferably 30% of the weight to a polymer produced by carrying out the polyaddition of a polyhydric phenol compound and the compound which has two vinyloxyalkyl groups as a desirable addition of a photo-oxide generating agent.

[0049]In a positive type radiation-sensitive constituent of this invention, in order to improve a pattern profile, an acid diffusion depressant can be added. A basic compound is preferably used for an acid diffusion depressant, and a nitrogen-containing compound is used especially preferably.

[0050]Amines, amide, pyridines, etc. are mentioned as a nitrogen-containing compound, Specifically Triethylamine, tri-n-propylamine, tri-i-propylamine, Tri-n-butylamine, tri-n-hexylamine, triethanolamine, Dimethylamino ethanol, ethanolamine, dimethyl phenylamine, A triphenylamine, aniline, N.N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, diphenylamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, Hexamethylenediamine, pyrrolidine, piperidine, imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-hydroxypyridine, 4-hydroxypyridine, 2-phenylpyridine, 4-phenylpyridine, Nicotinic acid, nicotinamide, quinoline, an acridine, a pudding, 1,3,5-triazine, triphenyl-1,3,5-triazine, 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, etc. can be mentioned.

[0051]Additive agents other than an acid diffusion depressant, such as stabilizer, a defoaming agent, and a surface-active agent, can also be added to a positive type radiation-sensitive constituent of this invention if needed.

[0052]A positive type radiation-sensitive constituent of this invention is obtained by dissolving the above-mentioned ingredient in a solvent. Although not limited especially as amount of solvent used, it is preferred to be adjusted so that solid content may be 0.5 to 35 % of the weight. As a solvent used preferably, ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, Ethyl propionate, methyl butyrate, methyl benzoate, methyl lactate, ethyl lactate, Ethyl pyruvate, beta-methyl isobutyrate, 3-methoxy methyl propionate, Ester species, such as 3-ethoxyethyl propionate and gamma-butyrolactone, Cellosolves, such as methyl cellosolve, ethylcellosolve, and butyl cellosolve. Cellosolve ester species, such as methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, and butyl-cellosolve acetate, Propylene glycol ester, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monoethyl ether acetate.

1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, a tetrahydrofuran, Ether, such as an anisole, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Solvents chosen from aprotic polar solvents, such as ketone, such as methyl-n-amyl ketone, cyclohexanone, and isophorone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl

pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, or these compound solvents are mentioned.

[0053]As for a positive type radiation-sensitive constituent of this invention, it is preferred to be used for a thin film of thickness (0.1 micrometer – 2 micrometers) on a processing substrate, applying and drying and carrying out. It is used suitably for pattern exposure especially using extreme ultraviolet rays, an electron beam, and X-rays which uses radiation, such as ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, vacuum ultraviolet rays, extreme ultraviolet rays, an electron beam, and X-rays, for this thin film, and carries out pattern exposure. By heating after exposure, disassembly of an acidolysis nature group can be promoted and solubility to alkali can be increased. Heating after exposure is a temperature requirement (50 °C – 150 °C), and it is preferred to carry out for [ 30 seconds – ] 10 minutes.

[0054]Development of a positive type radiation-sensitive constituent of this invention can be performed using a publicly known developing solution. As an example of a developing solution, hydroxide of an alkaline metal, carbonate, an phosphate, One sort or solution included two or more sorts is mentioned in the 4th class ammonium, such as amines, such as inorganic alkali, such as a silicate and borate salt, 2-diethylamino ethanol, monoethanolamine, and diethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and Kolin.

[0055]After pattern formation of the positive type radiation-sensitive constituent of this invention is carried out by development, a processing substrate is etched by using this pattern as a mask. DORAETCHI is preferably used for etching — a positive type radiation-sensitive constituent of this invention — this dry cleaning — it is important to have character which is not etched, i.e., dry cleaning dirty [ it is dirty and ] tolerance.

[0056]Dry cleaning dirty tolerance can be evaluated by performing reactive ion etching which used reactive gas of a fluorine system, etc., and it can be said that dry cleaning dirty tolerance is high, so that an etching rate is small.

[0057]

[Example]Although working example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these working example.

[0058]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of working example 1 illustration compounds (36) and the ethylene glycol divinyl ether 5.8g to react as a catalyst at 60 °C among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained. The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained polymer was 1.03 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>. The obtained polymer 5.0g, 200 mg of triphenylsulfonium triflate, and 25 mg of N,N-dimethyl- n-hexadecyl amine were dissolved in 45.0 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, it filtered with a 0.1-micrometer filter, and the resist composition was obtained. After carrying out the spin coat of the obtained resist composition on a silicon wafer, it heated for 2 minutes at 90 °C, and the resist film of 0.3 micrometer of thickness was obtained. The electron-beam-lithography device was used for this resist film, pattern state was irradiated with the electron beam with the accelerating voltage of 20 kV, and after heating for 2 minutes, tetramethylammonium hydroxide solution performed 90 °C of development for 1 minute. A 0.15-micrometer pattern was obtained with the light exposure of 0.2microC/cm<sup>2</sup>.

[0059]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of working example 2 illustration compounds (16) and the 1,4-bis(2-BINIROKISHI ethoxy)benzene 11.8g to react as a catalyst at 60 °C among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained. The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained polymer was

1.05 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using  $C_4F_8$ . The resist composition was prepared like working example 1 using the obtained polymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.18-micrometer pattern was obtained with the light exposure of  $0.3\text{microC}/\text{cm}^2$ .

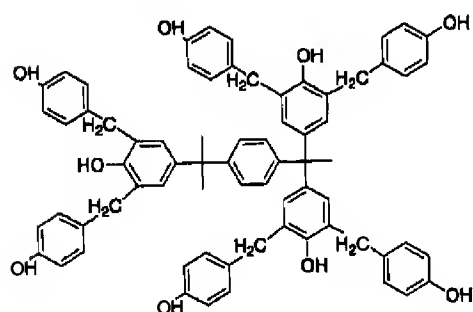
[0060]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of working example 3 illustration compounds (19) and 19.4 g of 2,2-bis(4-(2-BINIROKISHI)ethoxy)phenylpropane to react as a catalyst at 60 \*\* among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained. The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained polymer was 1.05 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using  $C_4F_8$ . The resist composition was prepared like working example 1 using the obtained polymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.20-micrometer pattern was obtained with the light exposure of  $0.5\text{microC}/\text{cm}^2$ .

[0061]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of working example 4 illustration compounds (10) and 9.7 g of 1,4-bis(BINIROKISHI)butane to react as a catalyst at 60 \*\* among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained. The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained polymer was 1.10 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using  $C_4F_8$ . The resist composition was prepared like working example 1 using the obtained polymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.20-micrometer pattern was obtained with the light exposure of  $0.3\text{microC}/\text{cm}^2$ .

[0062]The compound (42) of the primary comparative example was used.

[0063]

[Formula 12]



( 4 2 )

[0064]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of the above-mentioned compounds (42) and the bis(4-(2-BINIROKISHI)ethoxy)phenylmethane 5.8g to react as a catalyst at 60 \*\* among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained.

[0065]The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained polymer was 1.08 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using  $C_4F_8$ . The resist composition was prepared like working example 1 using the obtained polymer, and spreading, exposure, and development were performed. An unexposed part was not able to dissolve in a developing solution and a pattern was not able to be obtained.

[0066]Although p-toluenesulfonic-acid pyridinium tended to be made for 20.0 g of comparative example 2 illustration compounds (16) and the 1,3,5-tris(4-(2-BINIROKISHI)ethoxy)benzene 15.8g to react as a catalyst at 60 \*\* among 1,4-dioxane and it was going to obtain the polymer, Gelling took place and the solid insoluble to an organic solvent was obtained. A resist composition could not be obtained and evaluation was not completed.

[0067]P-toluenesulfonic-acid pyridinium was made for 20.0 g of comparative example 3 illustration compounds (16) and the 1,3,5-tris(4-(2-BINIROKISHI)ethoxy)benzene 7.9g to react as a catalyst at 60 \*\* among 1,4-dioxane, and the polymer was obtained. The dirty rate ratio to novolak resin of the obtained

polymer was 1.05 as a result of the dry cleaning dirty evaluation using  $C_4F_8$ . The resist composition was prepared like working example 1 using the obtained polymer, and spreading, exposure, and development were performed. The unexposed part was dissolving and a 1.0-micrometer pattern was only obtained with the light exposure of  $0.3 \text{ microC/cm}^2$ .

[0068]

[Effect of the Invention] Since the positive type radiation-sensitive constituent of this invention was a thing containing the polymer produced by carrying out the polyaddition of the polyhydric phenol compound which has two or more phenolic hydroxyl groups [ seven or less ] as mentioned above, and the compound which has two vinyloxyalkyl groups, the constituent of high resolution was dramatically obtained by high sensitivity.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-84437  
(P2003-84437A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 65/40		C 0 8 G 65/40	4 J 0 0 5
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-275130 (P2001-275130)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE10 BG00 CB21  
CB41 CB45 FA17  
4J005 AA24 BA00

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】半導体回路、リソグラフィー用マスクの製造などに用いられる非常に高感度で高解像度な感放射線性組成物を得る。

【解決手段】フェノール性水酸基を2個以上、7個以下有する多価フェノール化合物と2個のビニロキシアルキル基を有する化合物を重付加して得られる重合体を含有するポジ型感放射線性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】フェノール性水酸基を 2 個以上、7 個以下有する多価フェノール化合物と 2 個のビニロキシアルキル基を有する化合物を重付加して得られる重合体を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【請求項 2】多価フェノール化合物がベンゼン核を 4 個有する構造である請求項 1 記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項 3】多価フェノール化合物がトリフェニルベンゼン構造を有する請求項 1 記載のポジ型感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体集積回路、リソグラフィ用マスクなどの製造に用いられる感放射線性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体回路、リソグラフィ用マスクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、非常に微細なパターンが高感度で加工できることが必要となってきた。さらに、従来のような比較的長波長の光源を用いるリソグラフィでは、このような微細な加工を行うことは困難であり、より波長の短い極紫外線（EUV）、X線や電子線を用いたリソグラフィが検討されており、このような光源に対応したレジストが求められている。

【0003】従来から紫外線を光源としたリソグラフィに用いられる、高感度、高解像度な公知のレジスト材料として、化学増幅型のレジストが盛んに検討されている。化学増幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、t-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基でアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を保護した樹脂、シリル基で同様に保護した樹脂、ケタール基で同様に保護した樹

脂、アセタール基で同様に保護した樹脂、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂等を使用したレジストが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology) 13 巻 3 号(2000 年) 405 ページおよび同誌 14 巻 4 号(2001 年) 523 ページには、多価フェノール化合物とビニロキシエチル基を有する化合物を重付加させて得られた重合体を用いたレジスト組成物が示されている。具体的には、フェノール性水酸基を 9 個有する多価フェノールとビニロキシエチル基を 2 個または 3 個有する化合物との組合せや、フェノール性水酸基を 2 個から 4 個有する多価フェノールとビニロキシエチル基を 3 個有する化合物との組合せを用いたレジスト組成物の例が挙げられているが、感度が十分得られないという欠点があった。

【0005】そこで本発明者らは、感度が非常に高く、高い解像度を持つ感放射線性組成物を得るために鋭意検討を行なった結果、多価フェノール化合物中のフェノール性水酸基の数と、ビニロキシアルキル基を有する化合物中のビニロキシアルキル基の数が、特定の条件を満たす必要があることを見出し、本発明に至った。

## 【0006】

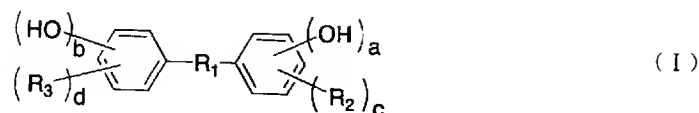
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、フェノール性水酸基を 2 個以上、7 個以下有する多価フェノール化合物と 2 個のビニロキシアルキル基を有する化合物を重付加して得られる重合体を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の多価フェノール化合物としては、2 個以上、7 個以下のフェノール性水酸基を有する化合物であればどのようなものであっても良く、例としては次の一般式(I)～(X)で示される化合物が挙げられる。

## 【0008】

## 【化 1】



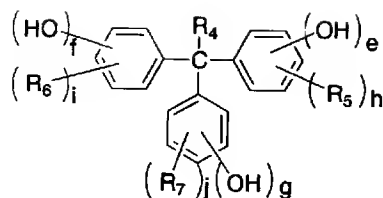
【0009】ここで、R<sub>1</sub>は酸素原子、硫黄原子、-C-O-、-C(=O)-O-、-NHCONH-、-NHCOO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>3</sub>-、又は炭素数 1 から 10 の置換されていてもよいアルキレン基のいずれかを示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ア

リールオキシ基、アラールキル基、アラールキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または-N(R<sub>α</sub>)(R<sub>β</sub>)のいずれかを示す。ただし、R<sub>α</sub>、R<sub>β</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを示すものとする。また a、b、c、d は 0 から 5 の整数、2 ≤ (a+b) ≤ 7、(a+c) ≤ 5、(b+

d)  $\leq 5$ である。

【0010】

【化2】



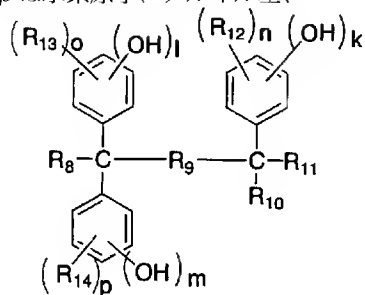
(II)

【0011】ここで、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または $-N(R\alpha)(R\beta)$ のいずれかを示し、 $R\alpha$ 、 $R\beta$ は水素原子、アルキル基、

アリール基のいずれかを示すものとする。また $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ は0から5の整数、 $2 \leq (e+f+g) \leq 7$ 、 $(e+h) \leq 5$ 、 $(f+i) \leq 5$ 、 $(g+j) \leq 5$ である。

【0012】

【化3】



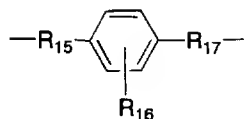
(III)

【0013】 $R_8$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または $-N(R\alpha)(R\beta)$ のいずれかを示し、 $R\alpha$ 、 $R\beta$ は水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを示すものとする。 $R_9$ は単結合、アルキレン基または

【0015】 $R_{15}$ 、 $R_{17}$ は単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、 $-CO-$ またはカルボキシ基、 $R_{16}$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、またはカルボキシル基のいずれかを示し、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ は0から5の整数、 $2 \leq (k+l+m) \leq 7$ 、 $(k+n) \leq 5$ 、 $(l+o) \leq 5$ 、 $(m+p) \leq 5$ である。

【0014】

【化4】



(IV)

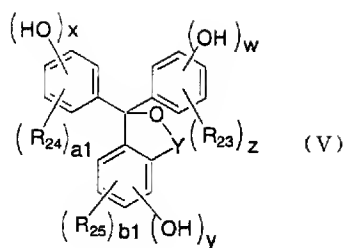
【0017】ここで、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または $-N(R\alpha)(R\beta)$ のいずれかを示し、 $R\alpha$ 、 $R\beta$ は水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを示すものとする。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は酸素原

子、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン、ハロアルキル基のいずれかを示し、 $q$ 、 $t$ 、 $s$ 、 $v$ は0から5の整数、 $r$ 、 $u$ は0から4の整数、 $2 \leq (q+r+s) \leq 7$ 、 $(q+t) \leq 5$ 、 $(r+u) \leq 4$ 、 $(s+v) \leq 5$ である。

【0018】

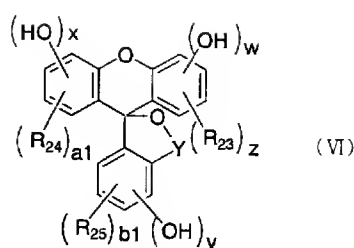
【化6】

5



【0019】 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキ

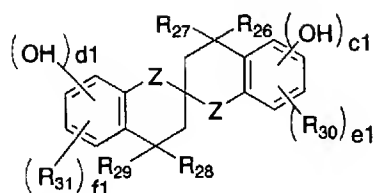
6



のいずれかを示すものとする。また、 $Y$ は $-CO-$ または $-SO_2-$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $a1$ 、 $b1$ は0から4の整数、 $2 \leq (w+x+y) \leq 7$ 、 $(w+z) \leq 4$ 、 $(x+a1) \leq 4$ 、 $(y+b1) \leq 4$ である。

【0020】

【化7】

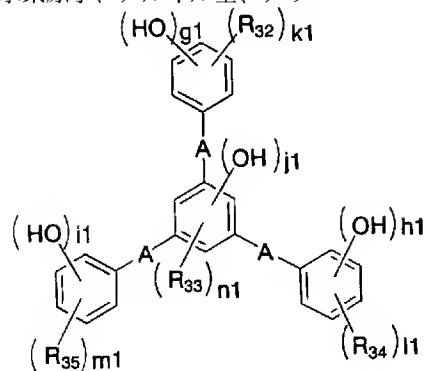


【0021】ここで、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ は水素原子、またはアルキル基、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキ

ル基のいずれかを示すものとする。、 $Z$ は単結合または酸素原子、 $c1$ 、 $d1$ 、 $e1$ 、 $f1$ は0から4の整数、 $2 \leq (c1+d1) \leq 7$ 、 $(c1+e1) \leq 4$ 、 $(d1+f1) \leq 4$ である。

【0022】

【化8】

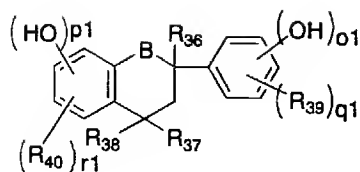


【0023】 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキ

ル基のいずれかを示すものとする。、 $A$ は単結合、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、またはハロアルキル基、 $g1$ 、 $h1$ 、 $i1$ 、 $k1$ 、 $l1$ 、 $m1$ は0から5の整数、 $j1$ 、 $n1$ は0から3の整数、 $2 \leq (g1+h1+i1+j1) \leq 7$ 、 $(g1+k1) \leq 5$ 、 $(h1+l1) \leq 5$ 、 $(i1+m1) \leq 5$ 、 $(j1+n1) \leq 3$ である。

【0024】

【化9】

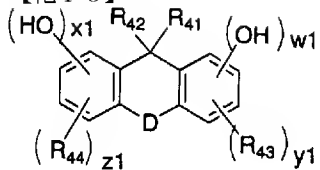


(IX)

【0025】 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、またはアシロキシ基のいずれかを示し、 $R_{39}$ 、 $R_{40}$  は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または $-N(R\alpha)(R\beta)$ のいずれかを示すものとする。なお $R\alpha$ 、 $R\beta$ は水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを示し、 $B$ は単結合、または酸素原子、 $o1$ 、 $q1$ は0から5の整数、 $p1$ 、 $r1$ は0から4の整数、 $2 \leq (o1 + p1) \leq 7$ 、 $(o1 + q1) \leq 5$ 、 $(p1 + r1) \leq 4$ である。

【0026】

【化10】



(X)

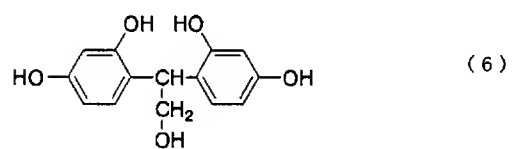
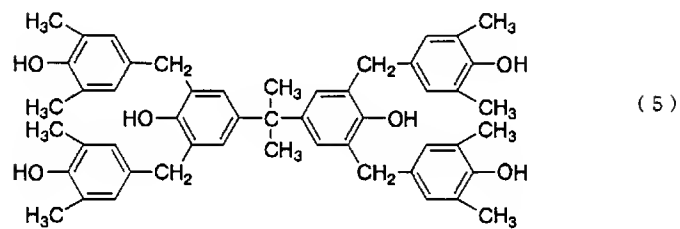
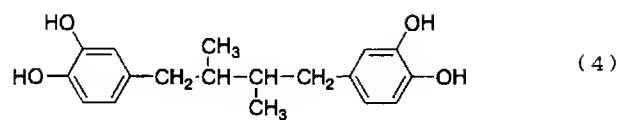
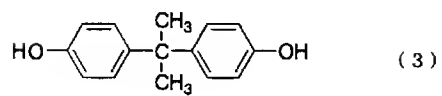
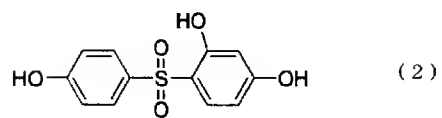
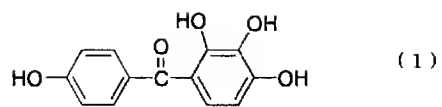
【0027】ここで $R_{41}$ 、 $R_{42}$ は水素原子またはアルキル基、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基または $-N(R\alpha)(R\beta)$ のいずれかを示すものとする。なお $R\alpha$ 、 $R\beta$ は水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを示し、 $D$ は単結合、酸素原子、硫黄原子のいずれかを示し、 $w1$ 、 $x1$ 、 $y1$ 、 $z1$ は0から4の整数、 $2 \leq (w1 + x1) \leq 7$ 、 $(w1 + y1) \leq 4$ 、 $(x1 + z1) \leq 4$ である。

【0028】上記の一般式(I)～(X)において、各置換基の炭素数は特に記述されていない限り制限はないが、通常は1～10程度である。

【0029】一般式(I)から(X)で表される化合物の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

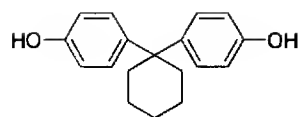
【0030】

【化11】

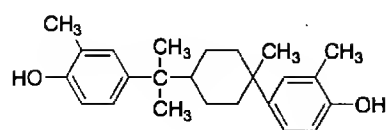


11

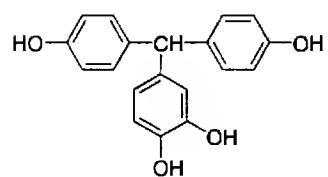
12



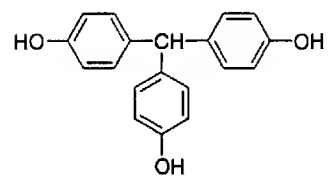
( 7 )



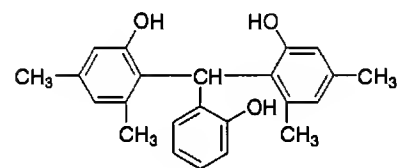
( 8 )



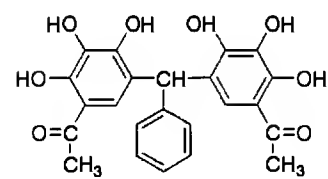
( 9 )



( 1 0 )



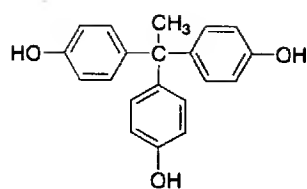
( 1 1 )



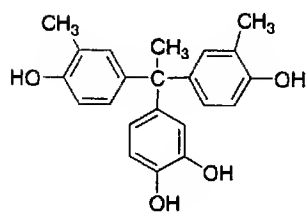
( 1 2 )

13

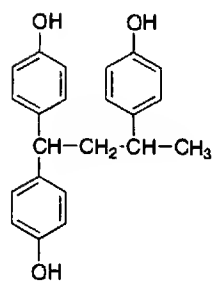
14



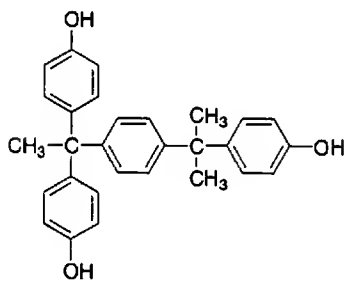
( 1 3 )



( 1 4 )

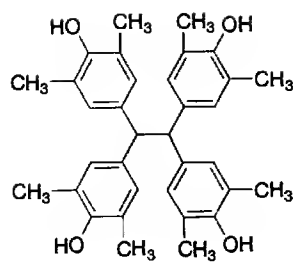


( 1 5 )



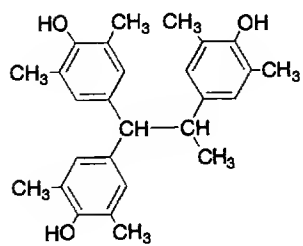
( 1 6 )

15

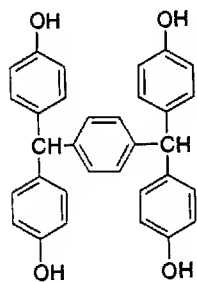


( 1 7 )

16



( 1 8 )



( 1 9 )

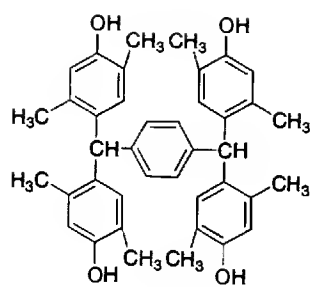
30

40

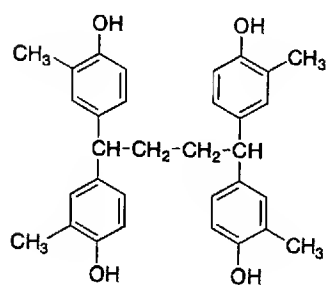
50

17

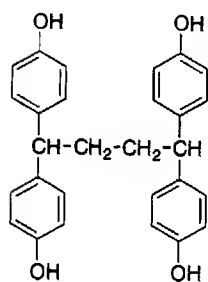
18



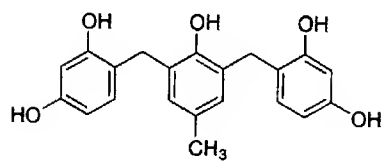
( 2 0 )



( 2 1 )



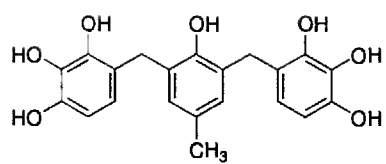
( 2 2 )



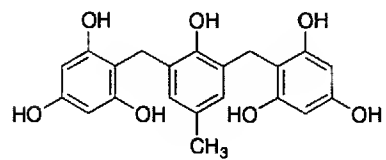
( 2 3 )

19

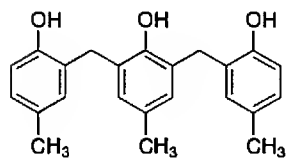
20



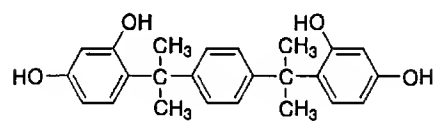
( 2 4 )



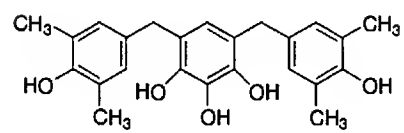
( 2 5 )



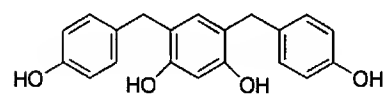
( 2 6 )



( 2 7 )



( 2 8 )



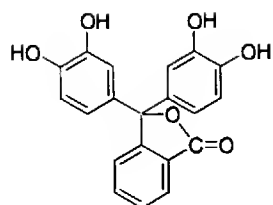
( 2 9 )

30

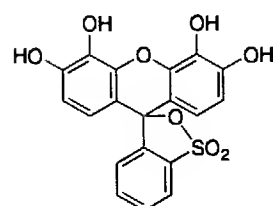
40

50

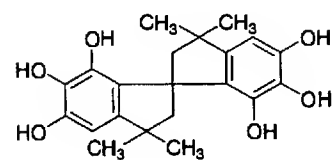
21



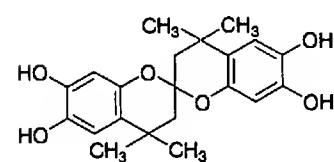
( 3 0 )



( 3 1 )



( 3 2 )



( 3 3 )

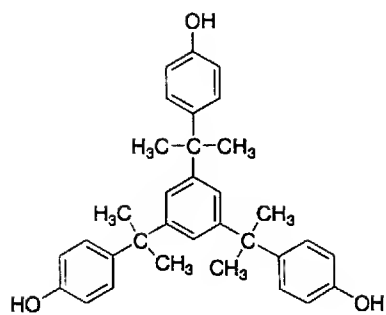
30

40

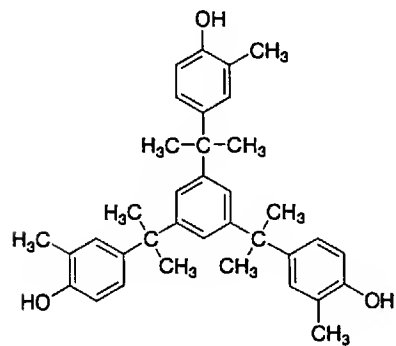
50

23

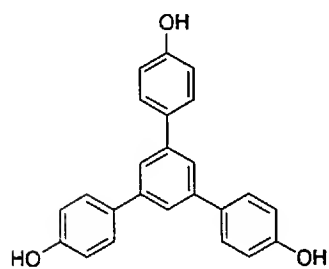
24



( 3 4 )



( 3 5 )



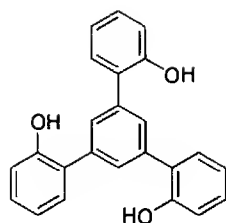
( 3 6 )

30

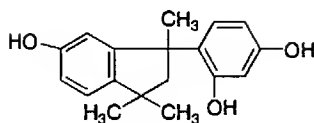
40

50

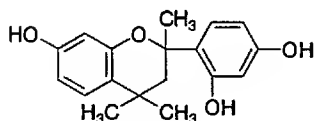
25



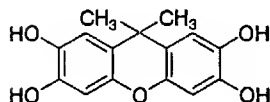
(37)



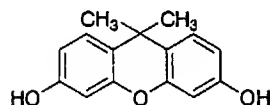
(38)



(39)



(40)



(41)

【0031】上記多価フェノール化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】多価フェノール化合物のフェノール性水酸基が2個未満であると重付加によって重合体を得ることができず、7個を越えると未反応の水酸基が多く残り、未露光部が現像液に溶解しコントラストが低下する。

【0033】好ましく用いられる多価フェノールとしては、ベンゼン核を4個有する構造の多価フェノールが挙げられ、さらに好ましくはトリフェニルベンゼン構造を有する多価フェノールである。ベンゼン核が多すぎると重合体の疎水性が増し、現像液との親和性が低下して、高解像度のパターンが得られにくくなる傾向がある。少なすぎると、ドライエッチ耐性が低下し、実用的な組成物を得られにくくなる傾向がある。

【0034】本発明で用いられる2個のビニロキシアルキル基を有する化合物としては、ビニロキシアルキル基を2個有する化合物であればどのような化合物であっても良く、具体的な例としてはエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3-ビス(ビニロキシ)プロパン、1, 4-ビス(ビニロキシ)ブタン、1, 5-ビス(ビニロキシ)ペンタン、1, 6-ビス(ビニロキシ)

シ)ヘキサン、2, 2-ビス(4-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ビフェニル、ビス(4-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル)メタン、1, 3-ビス(ビニロキシ)アダマンタン、1, 3-ビス(2-ビニロキシエトキシ)アダマンタンなどを挙げることができる。

【0035】上記ビニロキシアルキル基を有する化合物は1種を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0036】ビニロキシアルキル基を有する化合物のビニロキシアルキル基が2個未満であると重付加によって重合体を得ることができない。3個以上の場合には重合体を得る際にゲル化しやすくなり、重合体が有機溶媒に不溶となりやすい。ゲル化を抑えるために、ビニロキシアルキル基を有する化合物の仕込量を減らすと、重合体の現像液への溶解性が大きくなりすぎて、良好なパターンが得られなくなる。

【0037】本発明のポジ型感光放射線性組成物に用いられる重合体は、前述の多価フェノール化合物とビニロキシアルキル基を有する化合物とを重付加させることによって得られる。重付加には一般的な方法を用いることができ、例えばp-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテ

30

40

50

ル錯体、ヨウ化トリメチルシリル、ビストリメチルシリル硫酸などを触媒として、多価フェノール化合物とビニロキシアルキル基を有する化合物を酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、塩化メチレンなどの溶媒中で撹拌するなどの方法を挙げることができる。このとき反応温度は溶媒が凝固、沸騰しない範囲で用いることができ、通例0℃から80℃が用いられる。

【0038】多価フェノール化合物とビニロキシアルキル基を有する化合物との好ましい仕込み比はモル比で100:30~100:700、より好ましくは100:50~100:300、さらに好ましくは100:50~100:150である。

【0039】多価フェノール化合物とビニロキシアルキル基を有する化合物とを重付加して得られる重合体の好ましい分子量は、GPCで求められる重量平均分子量で1000~30000、より好ましくは2000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。

【0040】ポジ型感放射線性組成物には通例、光酸発生剤が含まれており、本発明において、好ましい光酸発生剤の具体的な例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを挙げることができる。

【0041】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキシニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニル-4-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニル-4-*t*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、

ジフェニル-4-*t*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-4-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニル-4-メトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニル-4-メトキシフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-4-メトキシフェニルスルホニウムトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0042】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジンなどを挙げることができる。

【0043】ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0044】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-*p*-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンザイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0045】スルホン化合物の具体的な例としては、 $\beta$ -ケトスルホン化合物、 $\beta$ -スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0046】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホ

ネートなどが挙げられる。スルホン酸エステル化合物の具体的な例としては、ベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート、2, 6-ジニトロベンジルトシレート、2-ニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0047】スルホンイミド化合物の具体的な例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2

トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

【0048】光酸発生剤の好ましい添加量としては、多価フェノール化合物と2個のビニロキシアルキル基を有する化合物を重付加して得られる重合体に対して0.1重量%から30重量%、さらに好ましくは1重量%から20重量%である。

【0049】本発明のポジ型感光放射線組成物には、パターンプロファイルを改善するために酸拡散抑制剤を添加することができる。酸拡散抑制剤には塩基性化合物が好ましく用いられ、特に好ましくは含窒素化合物が用いられる。

【0050】含窒素化合物としてはアミン類、アミド類、ピリジン類などが挙げられ、具体的にはトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-i-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、エタノールアミン、ジメチルフェニルアミン、トリフェニルアミン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ペペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン、プリン、1, 3, 5-トリアジン、トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾールなどを挙げることができ

る。

【0051】本発明のポジ型感放射線性組成物には酸拡散抑制剤の他にも、必要に応じて、安定剤、消泡剤、界面活性剤などの添加剤を加えることもできる。

【0052】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が0.5～35重量%となるように調整されるのが好ましい。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、 $\beta$ -イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒が挙げられる。

【0053】本発明のポジ型感放射線性組成物は、被加工基板上に塗布、乾燥され、0.1  $\mu$ m～2  $\mu$ mの膜厚の薄膜にして使用されることが好ましい。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、極紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光する、特に極紫外線、電子線、X線を用いたパターン露光に好適に用いられる。露光後に加熱することによって、酸分解性基の分解を促進し、アルカリに対する溶解度を増大させることができる。露光後の加熱は50℃～150℃の温度範囲で、30秒～10分間行うのが好ましい。

【0054】本発明のポジ型感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。現像液の具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0055】本発明のポジ型感放射線性組成物が現像によってパターン形成された後、このパターンをマスクとして被加工基板がエッチングされる。エッチングにはドライエッチが好ましく用いられ、本発明のポジ型感放射

線性組成物はこのドライエッチでエッチングされない性質、すなわちドライエッチ耐性を持つことが重要である。

【0056】ドライエッチ耐性はフッ素系の反応性ガスなどを用いた反応性イオンエッチングを行うことによって評価することができ、エッチングレートが小さいほど、ドライエッチ耐性が高いと言える。

【0057】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0058】実施例1

例示化合物(36) 20.0 g、エチレングリコールジビニルエーテル 5.8 gを1,4-ジオキサン中、60℃でp-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は1.03であった。得られた重合体 5.0 g、トリフェニルスルホニウムトリフレート 200 mg、N,N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン 25 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 45.0 gに溶解し、0.1  $\mu$ mのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で2分間加熱し、膜厚0.3  $\mu$ mのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧 20 kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、2分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分の現像を行った。0.2  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.15  $\mu$ mのパターンが得られた。

【0059】実施例2

例示化合物(16) 20.0 g、1,4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン 11.8 gを1,4-ジオキサン中、60℃でp-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は1.05であった。得られた重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。0.3  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.18  $\mu$ mのパターンが得られた。

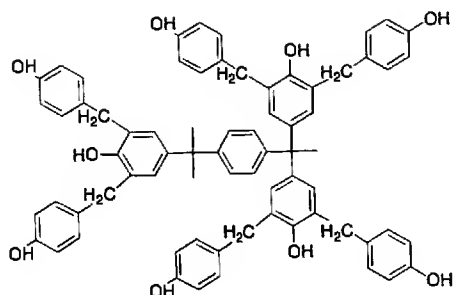
【0060】実施例3

例示化合物(19) 20.0 g、2,2-ビス(4-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル)プロパン 19.4 gを1,4-ジオキサン中、60℃でp-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は1.05であった。得られた重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。0.5  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.20  $\mu$ mのパ

ターンが得られた。

#### 【0061】実施例 4

例示化合物 (10) 20.0 g、1, 4-ビス (ビロキシ) ブタン 9.7 g を 1, 4-ジオキサン中、60℃ で p-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は 1.10 であった。得られた重合体を用い



(42)

【0064】上記化合物 (42) 20.0 g、ビス (4- (2-ビロキシエトキシ) フェニル) メタン 5.8 g を 1, 4-ジオキサン中、60℃ で p-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。

【0065】C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は 1.08 であった。得られた重合体を用いて実施例 1 と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。未露光部が現像液に溶解し、パターンを得ることはできなかった。

#### 【0066】比較例 2

例示化合物 (16) 20.0 g、1, 3, 5-トリス (4- (2-ビロキシエトキシ) ベンゼン) 15.8 g を 1, 4-ジオキサン中、60℃ で p-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得ようとしたが、ゲル化が起これ、有機溶媒に不溶の固体が得られた。レジスト組成物を得ることができず、評価ができなかった。

て実施例 1 と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。0.3 μC/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.20 μm のパターンが得られた。

#### 【0062】比較例 1

次の化合物 (42) を用いた。

#### 【0063】

#### 【化 12】

#### 【0067】比較例 3

例示化合物 (16) 20.0 g、1, 3, 5-トリス (4- (2-ビロキシエトキシ) ベンゼン) 7.9 g を 1, 4-ジオキサン中、60℃ で p-トルエンスルホン酸ピリジニウムを触媒として反応させ重合体を得た。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を用いたドライエッチ評価の結果、得られた重合体のノボラック樹脂に対するエッチレート比は 1.05 であった。得られた重合体を用いて実施例 1 と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。未露光部が溶解しかけており、0.3 μC/cm<sup>2</sup>の露光量で、1.0 μm のパターンが得られたに過ぎなかった。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上述のようにフェノール性水酸基を 2 個以上、7 個以下有する多価フェノール化合物と 2 個のビロキシアルキル基を有する化合物を重付加して得られる重合体を含有するものであるため、非常に高感度で高解像度の組成物が得られた。